中国科学: 地球科学 2020 年 第 50 卷 第 12 期: 1785 ~ 1798
SCIENTIA SINICA Terrae earthcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

综 述

俯冲带微量元素分配行为研究: 进展和展望

熊小林*, 刘星成, 李立, 王锦团, 陈伟, 阮梦飞, 许婷, 孙众星, 黄芳芳, 李建平, 张磊

中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640
* 通讯作者, E-mail: xiongxl@gig.ac.cn

收稿日期: 2019-12-31; 收修改稿日期: 2020-04-26; 接受日期: 2020-05-14; 网络版发表日期: 2020-07-20
国家重点研发计划项目(编号: 2018YFA0702704)、国家自然科学基金项目(批准号: 41573053、41921003)和中国科学院前沿科学重点研究项目(编号: QYZDJ-SSW-DQC012)资助

摘要 微量元素分配对于理解俯冲带地球化学过程及物质循环机制具有重要的意义, 文章总结并重点剖析了以下四个方面的俯冲带微量元素分配问题. (1) 俯冲板片脱水产生的流体性质和元素迁移: 讨论了俯冲带流体和超临界流体的形成以及它们对元素(特别是高场强元素)的迁移能力和关键控制因素, 指出加强超临界流体研究, 可能为俯冲带元素迁移过程、机制以及弧岩浆成因等提供新的视角和认识. (2) 地幔楔熔融过程中过渡族元素行为: 第一排过渡族元素在地幔部分熔融过程中从相容到不相容, 价态不变的元素如Sc、Ti、Co、Ni、Zn分配主要取决于残留矿物组合和温度, 价态变化的元素如V、Fe分配除了受控于矿物组合和温度外, 也是氧逸度的函数. 因此, 过渡族元素的分配行为对示踪地幔楔岩性不均匀性和氧逸度有重要应用. (3) 元素分配特异性与弧岩浆演化过程示踪: 石榴子石和角闪石对Dy/Yb分配具有特异性, 金红石和角闪石对Nb/Ta分配具有特异性; 弧岩浆Dy/Yb和Nb/Ta总体随SiO_2增加而减小, 显示角闪石结晶分异可能最为重要. (4) 硫和亲硫元素行为与斑岩成矿: 俯冲带Cu、Au等亲硫元素的行为由硫化物和流体控制, 由此富水中酸性岩浆体系硫化物稳定性、流体出溶相对硫化物结晶的时机、流体/硫化物质量比率和Cu、Au流体/熔体分配等对理解Cu、Au在岩浆-热液过程中的富集和亏损行为尤为重要. 中酸性岩浆主要起源于下地壳弧岩浆分异演化, 下地壳中酸性岩浆发生流体出溶以及Cu、Au流体/熔体和流体/硫wj 化物分配可能是定量理解Cu、Au如何从深部迁移到浅部成矿的关键所在.

关键词 俯冲带, 超临界流体, 过渡族元素, 元素分配, 亲硫和成矿元素

1 引言

微量元素分配是理解俯冲带地球化学过程及物质循环机制的基础. 俯冲带物质循环过程包括板片脱水以及由此产生的流体和熔体引起的地幔楔交代作用、部分熔融、弧岩浆分异演化及大陆壳形成和成矿等过程(郑永飞等, 2016; Zheng, 2019). 板片脱水过程涉及矿物/流体元素分配和分异, 而部分熔融和岩浆分异演化过程涉及矿物/熔体元素分配和分异; 因此俯冲带元素分配和分异行为由元素在矿物/流体和矿物/熔体之间的分配系数控制(Kessel等, 2005a; Xiong等, 2005; Xiong, 2006). 由于元素分配行为不仅由元素本身的性

中文引用格式: 熊小林, 刘星成, 李立, 王锦团, 陈伟, 阮梦飞, 许婷, 孙众星, 黄芳芳, 李建平, 张磊. 2020. 俯冲带微量元素分配行为研究: 进展和展望. 中国科学: 地球科学, 50(12): 1785–1798, doi: 10.1360/SSTe-2019-0306
英文引用格式: Xiong X, Liu X, Li L, Wang J, Chen W, Ruan M, Xu T, Sun Z, Huang F, Li J, Zhang L. 2020. The partitioning behavior of trace elements in subduction zones: Advances and prospects. Science China Earth Sciences, 63(12): 1938–1951, https://doi.org/10.1007/s11430-019-9631-6

© 2020 《中国科学》杂志社

质和矿物结构控制, 而且也是温度、压力、体系组成和氧逸度等环境条件的函数, 因此研究元素的矿物/熔体及矿物/流体分配行为随温度、压力、组成及氧逸度等的变化规律对于理解俯冲带物质循环过程有重要的应用价值(Xiong等, 2011; Wang等, 2019). 目前我们对大离子亲石元素和稀土元素在俯冲带岩浆和流体活动过程中的分配和分异行为有比较清楚的认识(Kessel等, 2005a; Xiong等, 2011), 但对高场强元素、第一排过渡族元素以及亲硫和成矿元素在俯冲带过程中的行为在很大程度上还不清楚, 阻碍了我们对俯冲带物质循环过程的深入认识(Xiong等, 2011; Liu等, 2014, 2015; Li等, 2017; Wang等, 2019). 本文剖析俯冲带从板片脱水、地幔楔交代和部分熔融、弧岩浆演化直到中酸性岩浆形成和流体出溶成矿过程中(图1)关键微量元素的分配行为和示踪意义.

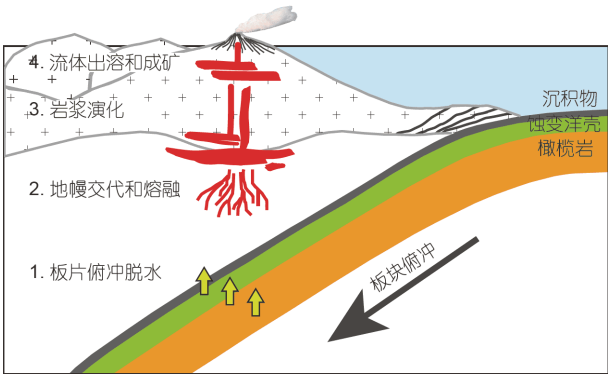

图 1　俯冲带板片脱水以及由此产生的流体和熔体引起的地幔楔交代和部分熔融、弧岩浆分异演化及中酸性岩浆形成和流体出溶成矿过程示意图

2　板片脱水的流体性质和元素迁移

2.1　板片脱水的流体性质

大洋俯冲板块的表层是薄的泥质沉积物, 中间是4~7km玄武质洋壳, 下部是厚的橄榄岩地幔(Poli和Schmidt, 2002). 在俯冲之前由于与海水的相互作用, 导致板块中的岩石发生水化, 形成含水矿物和孔隙水丰富的水化板块(Poli和Schmidt, 2002; 郑永飞等, 2016; Zheng, 2019). 在俯冲过程中由于温压变化, 水化板块中矿物发生相转变形成多种含水矿物相, Kawamoto(2006)总结俯冲板块相变形成的含水矿物多达30多种. 在橄榄岩中储水能力重要的含水相主要为蛇纹石、滑石、绿泥石、10Å相等; 除含水相外, 地幔过渡带温压条件下由橄榄岩相变的瓦兹利石和林伍德石水溶解度很高(Ohtani, 2015), 是重要的含水的名义上无水矿物; 最近发现金刚石内包裹的林伍德石含1.0wt%的水(Pearson等, 2014), 提供了地幔过渡带可能富水的有力证据. 蚀变的玄武质洋壳和沉积物中主要含水相为黝帘石、十字石、角闪石、硬柱石、多硅白云母等. 上述含水矿物是板块将水转移到地球深部或俯冲过程中脱水形成流体/触发部分熔融的必要基础. 最近Liu等(2018, 2019)发现玄武岩-H_2O体系两个重要富铝含水相D相和H相可稳定至下地幔, 为俯冲洋壳的水可迁移到地幔过渡带和下地幔提供了关键依据.

尽管在冷俯冲条件下含水相稳定使得板块具有将水迁移到地球深部的能力, 但通常随俯冲温度升高, 含水相分解脱水是俯冲带水循环的主要过程. 板片释放的熔流体最显著的效应是引发地幔楔熔融和弧岩浆活动, 这是板块在弧下强烈脱水的直接指示. 俯冲板片脱水可能直接形成流体或者导致板片本身部分熔融形成含水熔体, 发生何种情形取决于俯冲带热结构和俯冲的*P-T*途径. 俯冲洋壳部分熔融时产生高Sr低Y的中酸性熔体, 它们穿过地幔楔后形成所谓的埃达克岩(Defant和Drummond, 1990); 这种情况相对稀少, 仅仅发生在异常的热俯冲条件. 地质地球化学、地球物理和高温高压实验等研究一致表明板片脱水产生的流体是俯冲带物质迁移的主要载体, 即溶解硅酸盐组分和各种微量元素的流体上升进入到地幔楔, 引发地幔交代、熔融和弧岩浆作用(Poli和Schmidt, 2002; Manning, 2004; Kessel等, 2005b; Hermann等, 2006; Pommier, 2014; Zheng和Hermann, 2014; Frezzotti和Ferrando, 2015; Wörner等, 2018). 以往将导致俯冲带物质迁移的介质统称为流体, 对流体是富水流体为主还是富溶质的超临界流体为主没有清楚的认识. 目前对富溶质流体和超临界流体的形成条件、元素迁移能力及其关键控制因素的研究还远远不够, 阻碍了我们对俯冲带物质循环过程和机制的认识.

俯冲带液相性质及其化学组成的类型包括富水流体、含水熔体和超临界流体. 富水流体往往溶解小于20~30wt%硅酸盐溶质, 含水熔体往往溶解小于20~30wt%的水, 而超临界流体的溶质和水含量介于二

者之间(Zheng等, 2011; Hermann和Rubatto, 2014; 郑永飞等, 2016; Ni等, 2017). 在俯冲带岩石-H_2O体系, 固相线温度之下形成的是富水流体, 固相线之上形成的是含水熔体±富水流体(体系总水含量和熔融程度决定是否存在富水流体); 随着俯冲温度-压力升高, 硅酸盐溶质在富水流体中溶解度升高, 出现组成、密度和黏度介于富水流体和含水熔体之间的单相浓稠流体, 即超临界流体(Shen和Keppler, 1997; Hack等, 2007; Ni等, 2017). 富水流体与含水熔体无限混溶的临界曲线与岩石湿固相线相交的*P*-*T*点称为第二临界端点, 该端点是岩石湿固相线的终点, 在该端点之上的压力条件, 随温度升高液相成分连续变化, 可以形成超临界流体(倪怀玮等, 2016). 不同性质的熔流体具有完全不同的元素迁移能力, 超临界流体的组成、密度和黏度等特殊物理化学性质使得其具有比富水流体更强的元素迁移能力, 可能是俯冲带最广泛和最有效的元素迁移载体, 其作用和效应已引起国内外广泛的关注(Shen和Keppler, 1997; Kessel等, 2005a; 刘曦等, 2009; Zheng等, 2011; Kawamoto等, 2012; 肖益林等, 2015; 郑永飞等, 2016; Ni等, 2017)

俯冲带热结构研究(Syracuse等, 2010)表明火山弧之下俯冲板片顶部深度是80~180km(2.5~6.0GPa). 实验研究表明硅酸盐矿物在流体中的溶解度随温度和压力的增加而增加(Newton和Manning, 2008; Dolejš和Manning, 2010; Cruz和Manning, 2015), 在2GPa、800~900℃时石英在水中的溶解度可达到20wt%(Hunt和Manning, 2012), 表明弧下板片的压力和温度(2.5~6.0GPa, 700~900℃)条件下水能够溶解硅酸盐组分超过20~30wt%, 形成富溶质流体或超临界流体. 高压实验结合同步辐射X射线成像研究表明橄榄岩-H_2O体系(3.8GPa, Mibe等, 2007)、玄武岩-H_2O体系(3.2GPa, Mibe等, 2011)和沉积物-H_2O体系(2.5GPa, Kawamoto等, 2012)的临界端点压力总体低于板片顶部深度/压力(2.5~6.0GPa)范围, 这些结果也暗示火山弧之下板片脱水产生的流体大部分可能是超临界的. 关于超临界流体所溶解的溶质组成, 玄武岩-H_2O体系和沉积物-H_2O体系高温高压实验(Kessel等, 2005a, 2005b; Hermann等, 2006; Schmidt, 2015)对从近固相线流体中淬火出的溶质玻璃分析, 表明其成分主要为Si, 其次为Al和Na、K等组分. 热液金刚石压腔实验原位拉曼光谱研究表明硅酸盐组分在流体中的聚合程度随溶质含量的增加而增加(Zotov和Keppler, 2002); $KAlSi_3O_8$-H_2O体系超临界流体原位拉曼光谱测定表明溶质结构多为二聚体和三聚体(Mibe等, 2008); 超临界流体的形成被认为与流体中硅酸盐组分发生聚合作用密切相关(Manning, 2004); 超临界流体的组成和结构趋于含水熔体, 而其可保持接近富水流体的低黏度(Audétat和Keppler, 2004). 这些独特物理化学性质使得其既可以溶解流体活动性元素, 也可以溶解熔体活动性元素, 因而具有超强的元素溶解和迁移能力.

2.2　超临界流体元素迁移能力的关键控制因素

在浅俯冲条件, 板片脱水往往形成的是稀的富水流体, 除了富含F和Cl的情况(Rapp等, 2010; Keppler, 2017), 稀的流体溶解元素的能力很弱, 即使对大离子亲石元素(LILE)的迁移作用也是有限的(Manning, 2004; Spandler等, 2004); 而在深俯冲条件, 由于溶质组分随温度和压力增加而增加, 板片脱水形成富溶质流体或超临界流体(Kessel等, 2005b; Hermann等, 2013). 弧岩浆普遍富集LILE, 超临界流体必定比富水流体更有利于这些元素的迁移. 高场强元素(HFSE)如Ti、Nb、Ta、Zr、Hf等常常被认为是“流体不运移元素”. 然而, 造山带变质岩中发育的含金红石的多相包裹体和高压-超高压脉体(Gao等, 2007; Zhang等, 2008; Huang等, 2012; Xiao等, 2014)直接指示HFSE能发生迁移, 并且被认为是超临界流体活动的有力证据; 富含HFSE的特殊弧岩浆如富Nb玄武岩和具有OIB微量元素特征的玄武岩(Zheng和Hermann, 2014)以及造山带橄榄岩中含新生锆石和金红石(Kalfoun等, 2002; Malaspina等, 2006; Li等, 2016; Faithfull等, 2018; 郑建平等, 2019)表明这些所谓的流体不活动性元素能被超临界流体迁移到地幔楔. 由此可见, 超临界流体可能是俯冲带物质迁移的重要介质, 加强超临界流体研究, 可能为俯冲带元素迁移过程以及弧岩浆成因等提供新的视角和认识.

众所周知, 弧岩浆富集LILE, 但在不同的岩浆弧, 这些元素的富集程度存在重要差别. 此外, 尽管弧岩浆总体亏损HFSE, 但这些元素含量在弧岩浆中变化很大, 甚至可以形成富Nb玄武岩和具有OIB微量元素特征的玄武岩. 弧岩浆微量元素含量和特征的变化表明板片释放的流体并非都是超临界流体, 或者超临界流体的元素迁移能力随物理化学条件不同有所变化. 由

此提出了一个重要的科学问题: 什么是超临界流体元素迁移能力的关键控制因素? 除了变价元素的迁移与氧逸度密切相关, 影响大部分微量元素如LILE、REE和HFSE随流体迁移的因素是温度、压力和流体化学(包括溶质含量、组成和挥发性组分F、Cl等). 俯冲板片脱水形成残留矿物+流体共存体系, 因而流体的组成和微量元素含量被残留矿物缓冲. 大部分微量元素没有自己的独立矿物, 它们在流体中的含量实际由残留缓冲矿物与流体之间的分配系数控制; Ti、Zr和P是例外, 在榴辉岩中常形成独立副矿物金红石、锆石和磷灰石, 高度浓集HFSE和REE, 因而HFSE的迁移主要由金红石和锆石等在流体中的溶解度控制, 磷灰石对LREE也有一定的控制作用, HREE则主要由石榴子石控制. 因此, 研究温度、压力和流体化学对流体/矿物微量元素分配系数以及对副矿物在流体中溶解度的影响是揭示超临界流体元素迁移关键控制因素的核心内容.

由于流体及超临界流体淬火困难, 研究难度很大, 高压下矿物-流体共存体系的流体组成和元素分配的实验研究目前仍十分有限. Kessel等(2005b)利用流体冻结技术(高压实验-金刚石圈闭流体-保压淬火冷冻-产物分析)测定了4.0和6.0GPa压力条件下榴辉岩-H_2O体系富水流体、超临界流体和含水熔体与残留固相之间微量元素(包括LILE、HFSE和REE)分配系数. 其4.0GPa实验中被冻结的液体被解释为富水流体(700~900℃)或含水熔体(1000℃), 而6.0GPa实验中被冻结的液体被解释为超临界流体(800~1200℃). 结果表明: (1) 微量元素在富水流体/固体之间的分配系数($D_{fluid/solid}$)与他们在超临界流体/固体之间的分配系数($D_{scf/solid}$)模式无明显的区别, 但在一个相同的温度, 几乎所有微量元素在6.0GPa的$D_{scf/solid}$比在4.0GPa的$D_{fluid/solid}$要高, 指示超临界流体比富水流体具有较高的元素溶解能力(图2). (2) Nb、Ta、Ti、Zr、Hf的$D_{fluid/solid}$和$D_{scf/solid}$高度变化, 由金红石和锆石的溶解及元素分配控制. (3) 无论是4.0GPa的富水流体还是6.0GPa的超临界流体, 微量元素的$D_{fluid/solid}$和$D_{scf/solid}$均随温度增加而增加, 似乎指示温度对元素分配的影响最重要. 然而, 温度和压力的增加会导致流体溶质含量增加和流体组成发生重要变化, 因此这一结果可能不是温度的单独作用. 为避免在复杂岩石组成体系实验温度和压

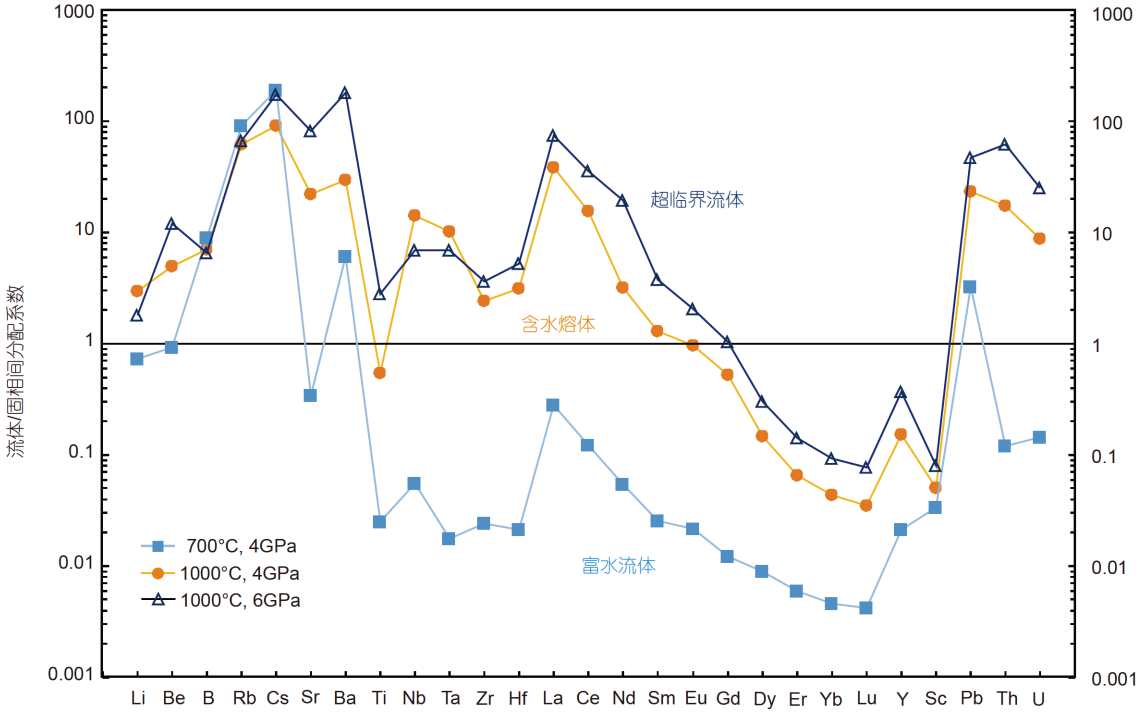

图 2　榴辉岩-H_2O体系微量元素在富水流体、含水熔体和超临界流体与残留固相之间的分配系数

指示超临界流体的元素分配系数接近含水熔体, 但明显高于富水流体. 引自Ni等(2017), 该图数据来源于Kessel等(2005a)

力变化导致流体溶质含量和成分变化，采用溶质含量高的单个副矿物-超临界流体体系能研究温度、压力和流体化学等单个变量对副矿物溶解度的作用和影响. Hayden和Manning(2011)、Chen等(2018)在溶质含量大于40~50wt%的体系开展了金红石-超临界流体实验, 采用淬火法和质量平衡计算, 他们分别研究了金红石(TiO_2)在$NaAlS_3O_8$-H_2O体系和SiO_2-H_2O体系超临界流体中的溶解度. 结果表明TiO_2在这些超临界流体中的溶解度随压力增大而减小，随温度和溶质含量增加而增加. 我们综合金红石饱和条件下TiO_2在纯水流体、富水流体、超临界流体和含水熔体中溶解度文献数据(图3)，发现在流体性质和组成相对固定时，温度导致TiO_2溶解度的变化只有一个数量级左右，而从纯水流体、富水流体、超临界流体和含水熔体，TiO_2溶解度从~10ppm增加到超过10000ppm(1ppm=1mg/L)，超过三个数量级变化, 表明熔流性质和化学(溶质含量和组成)是控制TiO_2溶解度的关键制约因素. 关于温度、压力和流体化学单个变量对流体和超临界流体元素迁移的影响研究, 除了Ti有系统的成果, 其他的元素研究还很稀少. 为了阐明流体和超临界流体元素迁移的关键制约因素，调查流体化学/压力/温度单个变量对LILE、HFSE和成矿元素溶解和分配的影响，是未来值得加强的研究方向.

3　地幔楔部分熔融过程中的元素分配行为

近十余年来第一排过渡族元素(FRTEs)Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn在研究地幔岩浆源区岩性和地幔氧逸度方面已引起广泛关注. 不同于LILE在地幔矿物中高度不相容特征，这些过渡族元素在地幔部分熔融过程中从相容到不相容，价态不变的元素如Sc、Ti、Co、Ni、Zn分配主要取决于残留矿物组合和温度，价态变化的元素如V、Fe分配除了受控于矿物组合和温度外，也是氧逸度的函数. 因此，

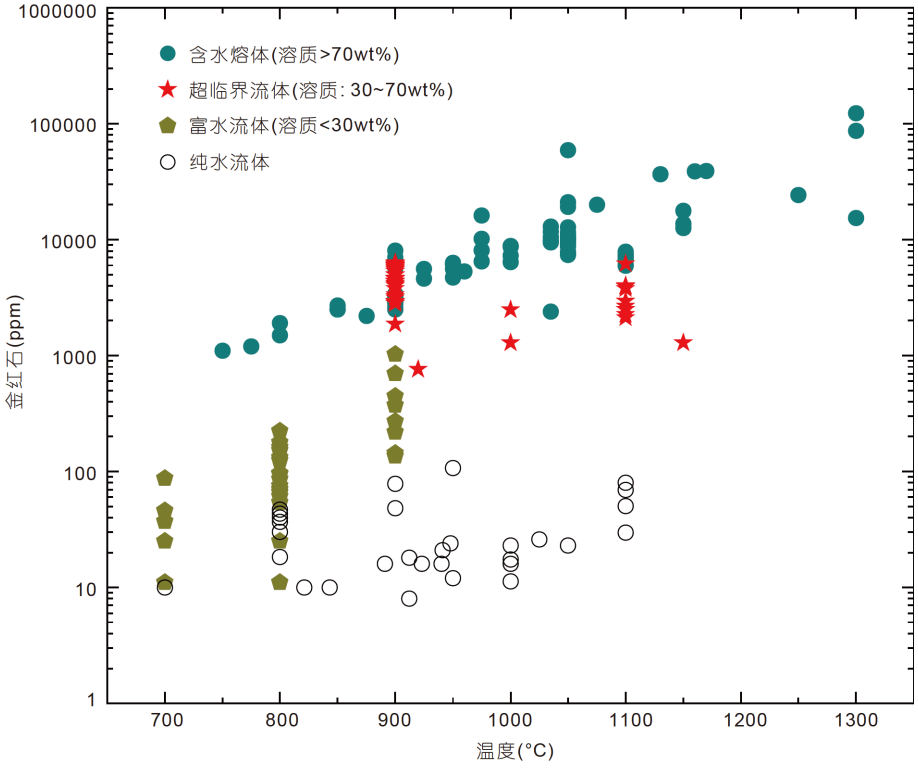

图 3　TiO_2在纯水流体、富水流体、超临界流体和含水熔体中的溶解度

指示流体性质和组成固定时，温度导致TiO_2溶解度的变化接近一个数量级，而从纯水流体、富水流体、超临界流体和含水熔体，TiO_2溶解度从~10ppm增加到超过10000ppm，变化超过三个数量级，表明熔流性质和化学(包括溶质含量和组成)是控制TiO_2溶解度的关键制约因素. 从Chen等(2018)收集的资料作图

FRTEs的分配行为对示踪地幔楔岩性不均匀性和氧逸度有重要应用价值.

3.1 第一排过渡族元素分配行为与地幔楔不均一性

二价过渡族元素如Mn、Fe、Co、Ni、Zn在地幔熔融过程中的分配和分异行为是矿物组合和温度敏感的(Le Roux等, 2011; Davis等, 2013). 地幔熔融过程中, 这些元素在橄榄石与熔体之间的分配系数总是大于辉石与熔体之间的分配系数; 因此, 对于起源于以橄榄岩作为残留体与起源于辉石岩为主作为残留体的地幔熔体, 这些元素的丰度和元素比值会有所差别. 利用这些元素对橄榄石、斜方辉石和单斜辉石分配系数的差异所引起的元素丰度和比值变化对限定OIB和MORB源区的矿物(岩性)不均一性有重要应用. Humayun等(2004)报道MORB, 夏威夷玄武岩及冰岛玄武岩的高精度Fe/Mn比值, 揭示夏威夷玄武岩的Fe/Mn>65, 而MORB和冰岛玄武岩的Fe/Mn<62; 他们因此推测夏威夷玄武岩的高Fe/Mn比值指示其源区由于与地核相互作用富集Fe, 或者其源区可能涉及循环的洋壳. Sobolev等(2005, 2007)进一步推论高Fe/Mn的OIB熔岩的源区涉及循环洋壳, 他们的研究显示很多板内玄武岩的橄榄石斑晶中过渡族元素丰度和比率(Ni、Fe/Mn、Ni/Co)与MORB中的橄榄石有明显的差别, 并指出板内玄武岩橄榄石斑晶的这些过渡族元素特征指示源区不是橄榄岩而更可能是辉石岩, 因为橄榄石/熔体的Ni和Fe分配系数明显高于辉石/熔体, 因此辉石为主要残留相时, 共存的熔体必定相对富Fe和Ni. Le Roux等(2010, 2011)利用Fe、Mn、Co、Ni、Zn对橄榄石和辉石分配有不同敏感度来判断OIB源区, 她们发现OIB的Zn/Fe比MORB中的Zn/Fe有更大的变化范围, 并建议OIB的高Zn/Fe比值要求其源区富辉石或辉石岩; 她们开展的元素分配实验论证残留的单斜辉石能够分异Zn/Fe比值, 但橄榄石和斜方辉石不能分异Zn/Fe比值(也即橄榄石和斜方辉石与熔体之间的Zn/Fe分配系数比值接近于1.0, 而单斜辉石与熔体之间的Zn/Fe分配系数比值明显小于1.0). Davis等(2013)补充Le Roux等(2011)的实验工作, 论证Fe/Mn和Co/Fe是判断地幔岩浆源区岩性不均一的最好指示.

在俯冲带, 板片得出的熔体和超临界流体对地幔楔的交代作用可能导致地幔楔岩性不均一. 地幔楔熔融是含水熔融, 原始弧岩浆比MORB的产生温度大约平均低100℃(Wang等, 2019), 而且温度可能对元素分配有重要影响. 因此, 获得地幔楔熔融条件下第一排过渡族元素的分配系数对限定弧岩浆源区的矿物比率不均一性及地幔楔交代过程有重要意义, 这方面的实验研究还很少. 俯冲带条件下, 系统测定地幔楔部分熔融过程中矿物(橄榄石、斜方辉石、单斜辉石、尖晶石、石榴子石)/熔体FRTEs的分配系数, 将对于判断弧玄武岩源区岩性不均一性具有重要意义.

3.2 变价元素分配行为与地幔楔氧逸度

氧逸度控制地幔熔融、岩浆演化和火山喷发过程中变价元素的物种和行为, 因此氧逸度对于壳幔分异和岩浆演化、成矿元素迁移和富集乃至大气圈的形成和演化均起着重要作用. 地幔的相对氧逸度随深度增加而降低, 但上地幔顶部氧逸度是否随构造背景的不同而变化仍然是一个不解之谜. 俯冲带和洋中脊是地球上两个最大的地幔岩浆喷发带, 弧岩浆比MORB更为氧化, 但这种氧化特征反映地幔楔由于俯冲输入变得更氧化, 还是由于岩浆结晶分异导致氧逸度增加是激烈争论的. 目前, 不同的地幔氧逸度估计方法结果冲突. 基于地幔捕掳体和玄武岩中Fe^{3+}↔Fe^{2+}矿物平衡[$6Fe_2SiO_4$(橄榄石)+O_2=$3Fe_2Si_2O_6$(斜方辉石)+$2Fe_3O_4$(尖晶石)](Ballhaus等, 1994; Parkinson和Arculus, 1999; Evans等, 2012)以及基于玄武质玻璃和橄榄石中熔融包裹体的Fe^{3+}/Fe_T比率(Kelley和Cottrell, 2009; Kelley等, 2010)研究结果, 弧幔相对于洋中脊地幔是更氧化的, 并认为弧岩浆地幔源区由于受俯冲板片熔流体的交代而变得相对氧化.

与此形成对照, 弧岩浆和MORB的过渡族元素V/Sc、Zn/Fe以及Cu系统研究(Lee等, 2005, 2010, 2012)表明弧下地幔与洋中脊地幔的氧逸度是相似的. V和Fe是变价元素, 他们的矿物/熔体分配行为是氧逸度敏感的; Cu虽然主要为+1价, 大部分地质情况下不变价, 但Cu是亲硫元素, 其分配行为由硫化物控制, 而硫化物的稳定性和硫在岩浆中的溶解度是氧逸度敏感的. 因此, 利用V/Sc、Zn/Fe以及Cu系统示踪地幔岩浆及其源区的氧逸度可能有着重要的应用. Lee等(2005, 2010, 2012)得出弧下地幔和洋中脊地幔有相似氧逸度这个结论主要依据是原生的弧玄武岩和MORB有着非常相似的V/Sc、Zn/Fe以及Cu丰度. 他们强调V和Sc是

橄榄石不相容元素，橄榄石对Zn和Fe的分异也十分有限，因此，早期橄榄石结晶分异并不导致岩浆V/Sc和Zn/Fe比率变化，也即V/Sc和Zn/Fe比率能很好地记录相对原生的地幔岩浆及它们的源区氧逸度. 此外，Lee等(2012)基于他们收集的原生弧岩浆和MORB有着相似的Cu丰度认为弧下地幔和洋中脊地幔部分熔融过程中都是硫化物饱和的，因此可能提供二者氧逸度相似的依据. 与Lee等(2005)结果不同，最近的资料(Stolper和Bucholz，2019)表明弧玄武岩的V/Sc比值随年龄减小而增加，年轻(<400~800Ma)的弧岩浆和弧幔更加氧化.

Cu是一个重要的成矿元素和地球化学示踪元素. 准确的分配系数是正确理解Cu地球化学行为的关键. 然而，前人的地幔矿物与熔体之间Cu分配系数存在严重问题，例如以前的火山岩斑晶/基质法和常规实验技术测定的硅酸盐矿物/熔体Cu分配系数大部分是错误的，使得定量理解岩浆过程中Cu的行为具有高度的不确定性. 最近Liu等(2014)发展新的实验技术系统测定了Cu在地幔矿物(橄榄石、斜方辉石、单斜辉石、尖晶石)/熔体之间Cu分配系数，他们发现Cu在橄榄石、斜方辉石、单斜辉石中是高度不相容的，并且Cu的分配系数随氧逸度增加而轻微增加. 在相对还原条件下(<FMQ+2)地幔熔融过程中Cu的总体分配系数(残留矿物/熔体)为0.05，而在氧化条件下(>FMQ+2)地幔熔融过程中Cu的总体分配系数为0.12. 利用这些总体分配系数进行地幔熔融计算，结果表明MORB的Cu含量不能由还原条件下的无硫化物地幔矿物组合的分配系数解释，要求硫化物(具有高Cu分配系数)存在抬高Cu总体分配系数才能解释，因此，MORB形成于残留硫化物存在的低氧逸度(fO_2)条件；计算结果也表明，30~40%弧玄武岩Cu含量可以由氧化条件下的分配系数解释，不能排除这些弧玄武岩形成于硫化物缺失的高fO_2(>FMQ+2)条件，因此弧下地幔氧逸度可能是高度变化的.

地幔熔融过程中，大部分微量元素的分配系数是温度、压力和残留矿物组合和组成的函数. 最近Wang等(2019)的实验结果表明，V在地幔矿物(橄榄石、斜方辉石、单斜辉石、尖晶石)与玄武质熔体之间的分配系数不仅敏感于氧逸度，而且温度也有重要的影响. 俯冲带地幔楔和洋中脊之下地幔熔融条件的一个重要差别是温度(地幔楔熔融温度比洋中脊总体低~100℃)，假如温度对V、Sc、Zn、Fe分配有不同的影响，那么V/Sc和Zn/Fe比率不能作为氧逸度指标，除非对这些元素的分配系数进行了温度、压力等校正. 目前已出版的真正对应于弧幔熔融条件的V和Zn分配系数仍然很少(Wang等, 2019). 因此，要使用V/Sc和Zn/Fe限定地幔楔氧逸度，仍然要求弧幔熔融条件下准确的矿物/熔体分配系数，这是今后努力的方向.

4　元素分配(Nb/Ta和Dy/Yb)特异性与弧岩浆演化示踪

安山质的大陆壳主要形成于俯冲带，被认为是弧岩浆演化的结果(Rudnick和Fountain，1995). 中酸性岩浆主要起源于弧岩浆在下地壳岩浆的分异演化(Annen等, 2006)，并且岩浆演化具有铁亏损，也即钙碱演化特点(Zimmer等, 2010). 尽管地幔楔熔融和不断的熔体抽取和岩浆排灌导致俯冲带岩浆混合现象常见，但玄武-安山-英安-流纹岩Zr和P变化趋势指示弧岩浆演化由结晶分异主宰(Lee和Bachmann，2014). 早期的研究认为，俯冲带岩浆由于富水，斜长石不是早期结晶分异相，磁铁矿结晶分异和少量斜长石结晶分异导致Fe亏损和钙碱演化倾向(Sisson和Grove，1993). 最近Tang等(2018，2019)基于弧岩浆Fe亏损但又相对MORB更氧化的特点，指出磁铁矿不是弧岩浆Fe亏损的原因，因为磁铁矿虽可导致Fe亏损，但同时会导致岩浆更还原. 他们基于亚利桑那厚地壳区下地壳石榴子石辉石岩捕掳体(堆晶岩)研究，认为富Fe并且低Fe^{3+}/Fe_T的石榴子石结晶分异是导致弧岩浆Fe亏损和Fe^{3+}/Fe_T升高(更氧化)的根本原因. 然而角闪石结晶分异也能导致Fe亏损，角闪石在产生中酸性的弧岩浆过程中扮演的作用也引起了重要关注(Davidson等, 2007; Li等, 2017).

弧岩浆演化产生中酸性岩浆过程中角闪石和石榴子石结晶分异哪个更重要可以通过这两个矿物的元素分配特异性进行示踪. 稀土元素Dy/Yb在石榴子石和角闪石中的分配行为是绝然不同的，石榴子石具有低Dy/Yb，而角闪石具有高Dy/Yb特点(图4a)，因此，石榴子石为主的结晶分异将导致岩浆Dy/Yb升高，而角闪石为主的结晶分异将导致岩浆Dy/Yb减小. Davidson等(2007)收集的资料显示弧岩浆的Dy/Yb总体上随着SiO_2增加而减小，指示角闪石在弧岩浆演化过程中的重要性. Tang等(2018)使用MgO=4±1%的全球弧岩浆

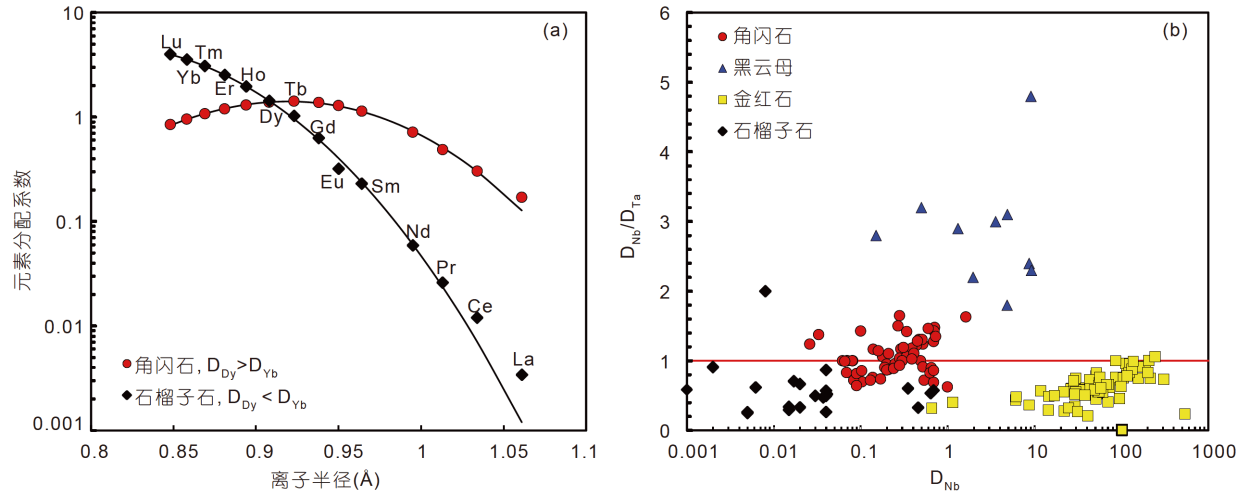

图 4　角闪石/熔体和石榴子石/熔体稀土元素分配系数(a)和角闪石、黑云母、金红石和石榴子石与中酸性熔体之间Nb和Ta分配系数(b)

(a) 指示角闪石具有高Dy/Yb, 而石榴子石具有低Dy/Yb分配特点; 据Shimizu等(2017)和Suzuki等(2012). (b) 指示角闪石和黑云母具有高的Nb/Ta, 而金红石具有低的Nb/Ta分配特点; 资料来源于Li等(2017)

绘制$[Dy/Yb]_N$-FeO_T/MgO图, 结果显示$[Dy/Yb]_N$随FeO_T/MgO减小而增大(反过来是$[Dy/Yb]_N$随FeO_T/MgO增大而减小), 他们解释这是石榴子石结晶分异的结果. 然而, 几乎所有铁镁质硅酸盐矿物的Mg分配系数总是大于Fe分配系数, 从而铁镁质矿物的结晶分异将导致岩浆FeO_T/MgO增大. 也就是说岩浆结晶分异不是导致FeO_T/MgO减小, 而是导致FeO_T/MgO增大. 因此, 假如$[Dy/Yb]_N$随FeO_T/MgO增大而减小是岩浆结晶分异的结果, 那么这恰恰指示角闪石的结晶分异作用.

另一个用来示踪弧岩浆演化和大陆壳形成的是金红石和角闪石Nb/Ta分配的特异性. 金红石具有低Nb/Ta分配比率, 而角闪石具有高Nb/Ta分配比率(图4b), 因此, 金红石结晶分异将导致岩浆Nb/Ta升高, 而角闪石结晶分异将导致岩浆Nb/Ta减小. Li等(2017)的实验结果显示, 在岩浆水含量小于6~8%的情况下, 角闪石/熔体Nb/Ta分配大于1.0, 将导致岩浆的Nb/Ta减小; 他们结合玄武岩-H_2O体系相关系, 即在中下地壳压力范围, 角闪石是玄武岩-H_2O体系的主要结晶相, 争论角闪石±黑云母分异可解释大陆壳低Nb/Ta特征. 但Tang等(2019)发现亚利桑那石榴子石辉石岩堆晶岩中金红石和钛铁矿具有高Nb/Ta特点, 并认为含金红石的弧榴辉岩堆晶是导致大陆壳低Nb/Ta的根本原因. 他们使用SiO_2=70±1%的全球弧岩浆绘制$[Dy/Yb]_N$-Nb/Ta图, 显示Nb/Ta随$[Dy/Yb]_N$增加而减小, 并解释这是含金红石的弧榴辉岩堆晶分异的的结果. 然而, 弧岩浆演化到70%SiO_2时, 黑云母和锆石结晶分异是重要的, 角闪石+黑云母(高Nb/Ta分配)结晶分异可解释岩浆低Nb/Ta, 而锆石(低Dy/Yb分配)结晶分异可解释岩浆高Dy/Yb特征.

关于弧岩浆的具体过程, 还有几个关键问题没有解决: (1) 弧岩浆Fe亏损和钙碱演化倾向由角闪石或石榴子石控制应当具体弧具体分析. (2) 厘清弧岩浆Fe亏损与Dy/Yb(地壳厚度)之间的本质联系; 地壳厚度既影响地幔部分熔融的残留矿物组合和初始岩浆Dy/Yb, 也影响壳内岩浆分异矿物组合和被分异的岩浆Dy/Yb. (3) 下地壳堆晶金红石高Nb/Ta比值的深层含义是什么? 岩浆造山过程经历了从薄地壳到厚地壳过程, 正如洋壳俯冲从角闪岩相向榴辉岩相转变一样, 厚地壳区下地壳含金红石的石榴子石辉石岩是否也是富角闪石堆晶岩变质的结果? 假如可能, 则下地壳堆晶金红石高Nb/Ta比值完全有可能继承原角闪石高Nb/Ta特点. (4) 厘清弧岩浆结晶演化导致Fe亏损与氧逸度升高的本质联系. 开展弧岩浆结晶过程中铁镁质矿物(石榴子石、角闪石、单斜辉石)与熔体之间Fe^{3+}和Fe^{2+}分配实验, 理解弧岩浆Fe亏损是否同时导致Fe^{3+}/Fe^{2+}升高, 这对理解弧岩浆氧化的特征是岩浆分异的结果,

还是弧岩浆源区地幔楔更氧化有重要帮助.

5　硫和亲铜元素行为与斑岩成矿

硫是重要的成矿元素络合剂，亲硫元素包括Cu、Mo、Ag、Au、Pt族元素和一些过渡族元素(Fe、Co、Ni)等, 这些元素也称为亲铜元素. 在壳幔系统, 硫和亲铜元素总是相随相伴；Cu、Mo、Au是俯冲带和碰撞带最为令人瞩目的成矿元素，这些元素在俯冲带形成斑岩型矿床，在全球资源量的占比是Cu>70%, Mo>50%，Au~20%，并且千万吨级的斑岩矿床含S可超过10亿吨；因此斑岩矿床是地球表层最大的S、Cu异常. 地幔部分熔融导致硫化物溶解形成含S和亲铜元素的铁镁质岩浆；在贫水条件下铁镁质岩浆分异形成的硫化物富集亲铜元素形成含硫化物堆晶或岩浆硫化物矿床，在富水条件下铁镁质岩浆演化形成中酸性岩浆，最后流体出溶毁坏硫化物，形成含矿流体和斑岩矿床；火山喷发排放大量富硫的挥发分，导致短期火山冬天和长期气候变化. 这些过程涉及硅酸盐矿物/硫化物/岩浆熔体/流体之间元素分配，控制S和亲铜元素在各相中的分配行为. 因此，厘清S和亲铜元素在岩浆-热液体系的分配行为对理解岩浆硫化物矿床和斑岩矿床形成乃至气候变化等具有重要意义.

就斑岩Cu-Au矿床成矿而言，无论是岛弧和大陆边缘成矿模式(如Heinrich等，2004)，还是碰撞带成矿模式(Hou等，2015)，均涉及岩浆演化或下地壳部分熔融形成富水中酸性岩浆及岩浆房流体出溶，成矿过程中金属富集涉及矿物(硅酸盐矿物、硫化物)/熔体/流体Cu、Mo、Au等分配行为. Liu等(2014, 2015, 2018)系统测定的硅酸盐矿物(橄榄石、斜方辉石、单斜辉石、石榴子石、角闪石、斜长石、铁钛氧化物)与铁镁-中酸性熔体之间Cu分配系数(图5)，解决了Cu在硅酸盐矿物中相容与不相容争论. Cu在铁镁矿物中为高度不相容，其分配系数总体小于0.1，对影响因素如温度、压力和体系组成不敏感，只有fO_2有微弱影响；Cu在铁钛氧化物中为中度不相容到相容(0.5~2.0). Au在铁镁矿物、铁钛氧化物/熔体分配系数仍然缺乏(含量低, 难于测定), 但估计<0.01(Müller和Groves, 2016). 关于硫化物/岩浆熔体之间Cu、Au分配系数已有大量研究，天然样品和实验结果表明从小于100到大于10000(Rajamani和Naldrett, 1978; Ripley等, 2002; Li和Audétat, 2012, 2013; Kiseeva和Wood, 2013, 2015; Zajacz等, 2013; Mungall和Brenan, 2014; Li和Audétat, 2015; Li等, 2019). 硫化物/岩浆熔体之间Cu、Au分配系数影响因素复杂，硫化物性质(固体硫化物或液态硫化物)、熔体组成、温度、氧逸度、硫逸度均有重要影响. 关于流体/岩浆熔体之间Cu、Mo、Au分配系数，Cu的分配行为对流体化学很敏感，实验的结果(Candela和Holland, 1984)表明，Cu分配系数随流体[Cl]增加而增大，流体Cl含量高时$D^{fluid/melt}$>100；而Au的分配行为对流体化学不敏感，在含硫与不含硫的体系其分配系数不随流体成分变化($D^{fluid/melt}$=15~30, Simon等，2006). 最近Audétat(2019)对天然石英样品熔体-流体包裹体实测结果表明, Cu的$D^{fluid/melt}$=50~80, Mo的$D^{fluid/melt}$=~20.

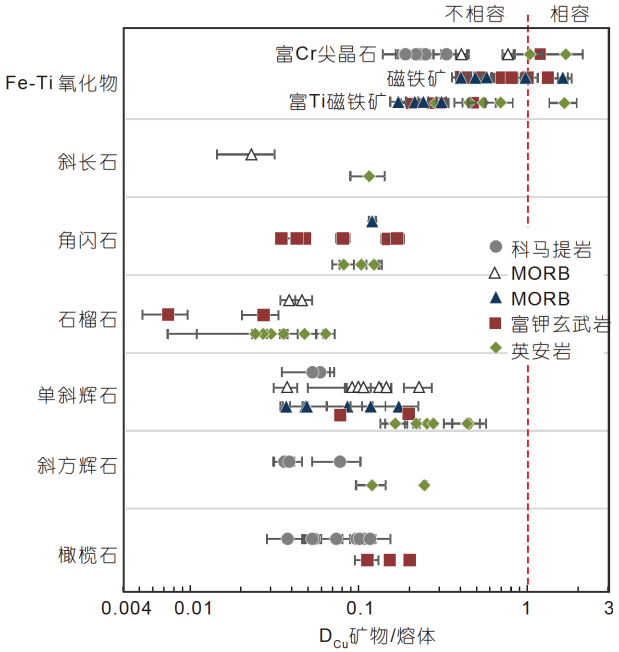

图 5　Cu在橄榄石、斜方辉石、单斜辉石、石榴子石、角闪石、斜长石、Fe-Ti氧化物与铁镁质-中酸性熔体(科马提岩-英安岩)之间的分配系数

指示Cu在铁镁矿物中是高度不相容的(分配系数总体小于0.2)，在Fe-Ti氧化物中为中度不相容到相容(分配系数0.2~2.0). 引自Liu等(2015)

综上所述, 硫化物和流体控制Cu、Au等亲铜元素行为，因此硫化物稳定性和流体出溶相对硫化物结晶的时机以及流体/硫化物质量比率和流体/硫化物Cu、Au分配系数对理解Cu、Au在岩浆-热液过程中的富集行为尤为重要. 在硫化物和流体均过饱和的条件下, 硫化物与流体就像拔河或扳手腕一样，争夺Cu、Au等亲

铜元素. 岩浆过程是导致形成硫化物堆晶或岩浆硫化物矿床, 还是导致形成岩浆-热液矿床(斑岩矿床)取决于哪方胜出. 在裂谷和地幔柱背景, 岩浆相对贫水并且低fO_2, 硫化物胜出, 硫化物因密度高而下沉形成硫化物堆晶或岩浆硫化物矿床; 在俯冲和碰撞背景, 岩浆富水并且高fO_2, 流体胜出, 流体毁坏和抑制硫化物结晶, 流体(+岩浆)因密度低而上浮形成岩浆-热液矿床(斑岩矿床). 流体胜出的关键控制因素包括(斑岩矿床形成关键控制因素的几个观点): (1) 岩浆熔体具有高氧逸度, 硫化物(S^{2-})不能稳定, 岩浆熔体中硫呈S^{6+}, 最后出溶成矿流体(Sun等, 2011; Lee和Tang, 2020). (2) 岩浆早期结晶富含亲铜元素的硫化物, 岩浆进一步结晶或减压导致流体出溶, 硫化物被流体溶解和毁坏, 形成富含S和Cu的成矿流体(Wilkinson, 2013; Richards等, 2015). (3) 斑岩矿床下部有一个大岩浆房源源不断地提供成矿流体, 岩浆Cu含量无需高度富集, 岩浆房提供大量流体并且有流体汇聚通道和高效沉淀机制(Heinrich等, 2004; Audétat, 2010, 2019; Audétat和Pettke, 2003). 前一个观点强调氧逸度重要性, 后两个观点强调流体重要性, 氧逸度促进硫化物溶解, 但不是关键的因素.

关于俯冲带和碰撞带斑岩矿床的形成还有几个重要问题没有解决: (1) 构造触发与成矿短期爆发(Cooke等, 2005); (2) 矿床形成与地壳厚度本质联系(Lee和Tang, 2020); (3) 矿体之下的浅部岩浆房能否供应10亿吨级S(Audétat和Li, 2017); (4) 流体出溶深度及时机问题(Cu、Au如何从深部迁移到浅部)(Matjuschkin等, 2016); (5) Cu/Au分异与独立成矿问题(Cooke, 2005). 存在上述问题, 主要由于以往大部分实验研究者只关注成矿发生场地(<5km)的成矿过程和机制研究, 深部岩浆过程特别是下地壳岩浆-热液过程的研究几乎是空白. 中酸性岩浆主要起源于下地壳铁镁质岩浆分异(Annen等, 2006), 原始弧岩浆含2~6wt%的H_2O(Plank等, 2013), 产生中酸性岩浆要求>70%的结晶分异(Farner和Lee, 2017). 成矿是小概率事件(1000个勘探目标仅有一个有经济价值), 普遍认为岩浆高水含量对成矿是有利的因素. 尽管下地壳压力H_2O溶解度可能高达15~20wt%, 但原始岩浆6wt%H_2O经历70%的结晶分异完全有可能演化出含H_2O高达30%的中酸性岩浆, 因此, 下地壳条件下中酸性岩浆完全有可能发生流体出溶. 下地壳岩浆流体出溶以及流体/熔体和流体/硫化物分配可能是定量理解Cu、Au如何从深部迁移到浅部成矿及Cu/Au分异的关键所在. 未来岩浆-热液Cu、Au成矿机制实验研究, 也即矿物-熔体-流体体系S和Cu、Au行为研究应当从浅部岩浆-热液体系转向深部岩浆-热液体系.

6 结语

本文总结和剖析了冲板片脱水产生的流体性质和元素迁移、地幔楔熔融过程中第一排过渡族元素行为、弧岩浆演化过程中元素分配特异性示踪以及弧岩浆演化到中酸性岩浆时流体出溶过程中亲铜元素行为与斑岩成矿等研究进展和存在问题, 得到如下结论:

(1) 超临界流体的元素迁移能力研究对认识俯冲带元素迁移, 特别是对传统认为的流体不运移元素的迁移有重要意义; 加强超临界流体研究可能为俯冲带元素迁移机制和物质循环过程提供新的视角和认识.

(2) 第一排过渡族元素的分配行为对限定地幔楔岩性不均一性和氧逸度有重要意义, 该方面的实验研究还很少, 有待加强.

(3) 弧岩浆钙碱演化(Fe亏损)倾向的具体过程及其与氧逸度变化的关系仍然是一个争论的问题, 角闪石、金红石和石榴子石元素分配(Dy/Yb、Nb/Ta和Fe^{3+}/Fe^{2+})的特异性示踪是一个重要途径.

(4) 弧岩浆在下地壳岩浆房演化-流体出溶以及Cu、Au流体/熔体和流体/硫化物分配是理解Cu、Au从深部迁移到浅部成矿的关键, 未来应增强相关的研究.

参考文献

刘曦, 张立飞, Alistair H C, 郑海飞, 胡晓敏, 常琳琳, 何强. 2009. 水对硅酸盐岩体系部分熔融行为的影响: 第二临界端点的重要意义. 岩石学报, 25: 3407–3421

倪怀玮, 张力, 郭璇. 2016. 水与地幔的部分熔融. 中国科学: 地球科学, 46: 329–340

肖益林, 孙贺, 顾海欧, 黄建, 李王晔, 刘磊. 2015. 大陆深俯冲过程中的熔/流体成分与地球化学分异. 中国科学: 地球科学, 45: 1063–1087

郑建平, 赵伊, 熊庆. 2019. 造山带橄榄岩中锆石的成因及其地质意义. 地球科学——中国地质大学学报, 44: 1067–1082

郑永飞, 陈仁旭, 徐峥, 张少兵. 2016. 俯冲带中的水迁移. 中国科学:

地球科学, 46: 253–286
Annen C, Blundy J D, Sparks R S J. 2006. The genesis of intermediate and silicic magmas in deep crustal hot zones. J Petrol, 47: 505–539
Audétat A. 2010. Source and evolution of molybdenum in the porphyry Mo(-Nb) deposit at Cave Peak, Texas. J Petrol, 51: 1739–1760
Audétat A. 2019. The metal content of magmatic-hydrothermal fluids and its relationship to mineralization potential. Econ Geol, 114: 1033–1056
Audétat A, Keppler H. 2004. Viscosity of fluids in subduction zones. Science, 303: 513–516
Audétat A, Li W. 2017. The genesis of Climax-type porphyry Mo deposits: Insights from fluid inclusions and melt inclusions. Ore Geol Rev, 88: 436–460
Audétat A, Pettke T. 2003. The magmatic-hydrothermal evolution of two barren granites: A melt and fluid inclusion study of the Rito del Medio and Cañada Pinabete plutons in northern New Mexico (USA). Geochim Cosmochim Acta, 67: 97–121
Ballhaus C, Berry R F, Green D H. 1994. High-pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: Implications for the oxidation state of the upper mantle. Contrib Mineral Petrol, 118: 109
Candela P A, Holland H D. 1984. The partitioning of copper and molybdenum between silicate melts and aqueous fluids. Geochim Cosmochim Acta, 48: 373–380
Chen W, Xiong X L, Wang J T, Xue S, Li L, Liu X C, Ding X, Song M S. 2018. TiO_2 solubility and Nb and Ta partitioning in rutile-silica-rich supercritical fluid systems: Implications for subduction zone processes. J Geophys Res-Solid Earth, 123: 4765–4782
Cooke D R, Hollings P, Walshe J L. 2005. Giant porphyry deposits: Characteristics, distribution, and tectonic controls. Econ Geol, 100: 801–818
Cruz M F, Manning C E. 2015. Experimental determination of quartz solubility and melting in the system SiO_2-H_2O-NaCl at 15–20 kbar and 900–1100°C: Implications for silica polymerization and the formation of supercritical fluids. Contrib Mineral Petrol, 170: 35
Davidson J, Turner S, Handley H, MacPherson C, Dosseto A. 2007. Amphibole “sponge” in arc crust? Geology, 35: 787–790
Davis F A, Humayun M, Hirschmann M M, Cooper R S. 2013. Experimentally determined mineral/melt partitioning of first-row transition elements (FRTE) during partial melting of peridotite at 3 GPa. Geochim Cosmochim Acta, 104: 232–260
Defant M J, Drummond M S. 1990. Derivation of some modern arc magmas by melting of young subducted lithosphere. Nature, 347: 662–665
Dolejš D, Manning C E. 2010. Thermodynamic model for mineral solubility in aqueous fluids: Theory, calibration and application to model fluid-flow systems. Geofluids, 10: 20–40
Evans K A, Elburg M A, Kamenetsky V S. 2012. Oxidation state of subarc mantle. Geology, 40: 783–786
Faithfull J W, Dempster T J, MacDonald J M, Reilly M. 2018. Metasomatism and the crystallization of zircon megacrysts in Archaean peridotites from the Lewisian complex, NW Scotland. Contrib Mineral Petrol, 173: 99
Farner M J, Lee C T A. 2017. Effects of crustal thickness on magmatic differentiation in subduction zone volcanism: A global study. Earth Planet Sci Lett, 470: 96–107
Frezzotti M L, Ferrando S. 2015. The chemical behavior of fluids released during deep subduction based on fluid inclusions. Am Miner, 100: 352–377
Gao J, John T, Klemd R, Xiong X. 2007. Mobilization of Ti-Nb-Ta during subduction: Evidence from rutile-bearing dehydration segregations and veins hosted in eclogite, Tianshan, NW China. Geochim Cosmochim Acta, 71: 4974–4996
Hack A C, Thompson A B, Aerts M. 2007. Phase relations involving hydrous silicate melts, aqueous fluids, and minerals. Rev Mineral Geochem, 65: 129–185
Hayden L A, Manning C E. 2011. Rutile solubility in supercritical $NaAlSi_3O_8$-H_2O fluids. Chem Geol, 284: 74–81
Heinrich C A, Driesner T, Stefánsson A, Seward T M. 2004. Magmatic vapor contraction and the transport of gold from the porphyry environment to epithermal ore deposits. Geology, 32: 761–764
Hermann J, Rubatto D. 2014. Subduction of Continental Crust to Mantle Depth. In: Holland H D, Turekian K, eds. Treatise on Geochemistry, 2nd ed. Amsterdam: Elsevier. 309–340
Hermann J, Spandler C, Hack A, Korsakov A. 2006. Aqueous fluids and hydrous melts in high-pressure and ultra-high pressure rocks: Implications for element transfer in subduction zones. Lithos, 92: 399–417
Hermann J, Zheng Y F, Rubatto D. 2013. Deep fluids in subducted continental crust. Elements, 9: 281–287
Heinrich C A, Driesner T, Stefansson A, Seward T M. 2004. Magmatic vapor contraction and the transport of gold from the porphyry environment to epithermal ore deposits. Geology, 32: 761–764
Hou Z Q, Yang Z M, Lu Y J, Kemp A, Zheng Y C, Li Q Y, Tang J X, Yang Z S, Duan L F. 2015. A genetic linkage between subduction- and collision-related porphyry Cu deposits in continental collision zones. Geology, 43: 247–250
Huang J, Xiao Y, Gao Y, Hou Z, Wu W. 2012. Nb-Ta fractionation induced by fluid-rock interaction in subduction-zones: Constraints from UHP eclogite- and vein-hosted rutile from the Dabie orogen, Central-Eastern China. J Metamorph Geol, 30: 821–842
Humayun M, Qin L, Norman M D. 2004. Geochemical evidence for

excess iron in the mantle beneath Hawaii. Science, 306: 91–94

Hunt J D, Manning C E. 2012. A thermodynamic model for the system SiO_2-H_2O near the upper critical end point based on quartz solubility experiments at 500–1100°C and 5–20 kbar. Geochim Cosmochim Acta, 86: 196–213

Kalfoun F, Ionov D, Merlet C. 2002. HFSE residence and Nb/Ta ratios in metasomatised, rutile-bearing mantle peridotites. Earth Planet Sci Lett, 199: 49–65

Kawamoto T. 2006. Hydrous phases and water transport in the subducting slab. Rev Mineral Geochem, 62: 273–289

Kawamoto T, Kanzaki M, Mibe K, Matsukage K N, Ono S. 2012. Separation of supercritical slab-fluids to form aqueous fluid and melt components in subduction zone magmatism. Proc Natl Acad Sci USA, 109: 18695–18700

Kelley K A, Plank T, Newman S, Stolper E M, Grove T L, Parman S, Hauri E H. 2010. Mantle melting as a function of water content beneath the Mariana Arc. J Petrol, 51: 1711–1738

Kelley K A, Cottrell E. 2009. Water and the oxidation state of subduction zone magmas. Science, 325: 605–607

Keppler H. 2017. Fluids and trace element transport in subduction zones. Am Miner, 102: 5–20

Kessel R, Schmidt M W, Ulmer P, Pettke T. 2005a. Trace element signature of subduction-zone fluids, melts and supercritical liquids at 120–180 km depth. Nature, 437: 724–727

Kessel R, Ulmer P, Pettke T, Schmidt M W, Thompson A B. 2005b. The water-basalt system at 4 to 6 GPa: Phase relations and second critical endpoint in a K-free eclogite at 700 to 1400°C. Earth Planet Sci Lett, 237: 873–892

Kiseeva E S, Wood B J. 2013. A simple model for chalcophile element partitioning between sulphide and silicate liquids with geochemical applications. Earth Planet Sci Lett, 383: 68–81

Kiseeva E S, Wood B J. 2015. The effects of composition and temperature on chalcophile and lithophile element partitioning into magmatic sulphides. Earth Planet Sci Lett, 424: 280–294

Le Roux V, Dasgupta R, Lee C T A. 2011. Mineralogical heterogeneities in the Earth's mantle: Constraints from Mn, Co, Ni and Zn partitioning during partial melting. Earth Planet Sci Lett, 307: 395–408

Le Roux V, Lee C T A, Turner S J. 2010. Zn/Fe systematics in mafic and ultramafic systems: Implications for detecting major element heterogeneities in the Earth's mantle. Geochim Cosmochim Acta, 74: 2779–2796

Lee C T A, Bachmann O. 2014. How important is the role of crystal fractionation in making intermediate magmas? Insights from Zr and P systematics. Earth Planet Sci Lett, 393: 266–274

Lee C T, Luffi P, Le Roux V, Dasgupta R, Albarede F, Leeman W P. 2010. The redox state of arc mantle using Zn/Fe systematics. Nature, 468: 681–685

Lee C T A, Tang M. 2020. How to make porphyry copper deposits. Earth Planet Sci Lett, 529: 115868

Lee C T A, Luffi P, Chin E J, Bouchet R, Dasgupta R, Morton D M, Le Roux V, Yin Q, Jin D. 2012. Copper systematics in arc magmas and implications for crust-mantle differentiation. Science, 336: 64–68

Lee C T A, Leeman W P, Canil D, Li Z X A. 2005. Similar V/Sc systematics in MORB and arc basalts: Implications for the oxygen fugacities of their mantle source regions. J Petrol, 46: 2313–2336

Li H Y, Chen R X, Zheng Y F, Hu Z. 2016. The crust-mantle interaction in continental subduction channels: Zircon evidence from orogenic peridotite in the Sulu orogen. J Geophys Res-Solid Earth, 121: 687–712

Li L, Xiong X L, Liu X C. 2017. Nb/Ta fractionation by amphibole in hydrous basaltic systems: Implications for arc magma evolution and continental crust formation. J Petrol, 58: 3–28

Li Y, Audétat A. 2012. Partitioning of V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Sn, Sb, W, Au, Pb, and Bi between sulfide phases and hydrous basanite melt at upper mantle conditions. Earth Planet Sci Lett, 355-356: 327–340

Li Y, Audétat A. 2013. Gold solubility and partitioning between sulfide liquid, monosulfide solid solution and hydrous mantle melts: Implications for the formation of Au-rich magmas and crust-mantle differentiation. Geochim Cosmochim Acta, 118: 247–262

Li Y, Audétat A. 2015. Effects of temperature, silicate melt composition, and oxygen fugacity on the partitioning of V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Sn, Sb, W, Au, Pb, and Bi between sulfide phases and silicate melt. Geochim Cosmochim Acta, 162: 25–45

Li Y, Feng L, Kiseeva E S, Gao Z, Guo H, Du Z, Wang F, Shi L. 2019. An essential role for sulfur in sulfide-silicate melt partitioning of gold and magmatic gold transport at subduction settings. Earth Planet Sci Lett, 528: 115850

Liu X, Matsukage K N, Li Y, Takahashi E, Suzuki T, Xiong X. 2018. Aqueous fluid connectivity in subducting oceanic crust at the mantle transition zone conditions. J Geophys Res-Solid Earth, 123: 6562–6573

Liu X, Matsukage K N, Nishihara Y, Suzuki T, Takahashi E. 2019. Stability of the hydrous phases of Al-rich phase D and Al-rich phase H in deep subducted oceanic crust. Am Miner, 104: 64–72

Liu X, Xiong X. 2018. Copper. In: White W M, Marty B, Yurimoto H, eds. Encyclopedia of Geochemistry. Cham: Springer Publication. 303–305

Liu X, Xiong X, Audétat A, Li Y, Song M, Li L, Sun W, Ding X. 2014. Partitioning of copper between olivine, orthopyroxene, clinopyrox-

ene, spinel, garnet and silicate melts at upper mantle conditions. Geochim Cosmochim Acta, 125: 1–22

Liu X, Xiong X, Audétat A, Li Y. 2015. Partitioning of Cu between mafic minerals, Fe-Ti oxides and intermediate to felsic melts. Geochim Cosmochim Acta, 151: 86–102

Malaspina N, Hermann J, Scambelluri M, Compagnoni R. 2006. Polyphase inclusions in garnet-orthopyroxenite (Dabie Shan, China) as monitors for metasomatism and fluid-related trace element transfer in subduction zone peridotite. Earth Planet Sci Lett, 249: 173–187

Manning C E. 2004. The chemistry of subduction-zone fluids. Earth Planet Sci Lett, 223: 1–16

Matjuschkin V, Blundy J D, Brooker R A. 2016. The effect of pressure on sulphur speciation in mid- to deep-crustal arc magmas and implications for the formation of porphyry copper deposits. Contrib Mineral Petrol, 171: 66

Mibe K, Chou I M, Bassett W A. 2008. *In situ* Raman spectroscopic investigation of the structure of subduction-zone fluids. J Geophys Res, 113: B04208

Mibe K, Kanzaki M, Kawamoto T, Matsukage K N, Fei Y, Ono S. 2007. Second critical endpoint in the peridotite-H_2O system. J Geophys Res, 112: B03201

Mibe K, Kawamoto T, Matsukage K N, Fei Y, Ono S. 2011. Slab melting versus slab dehydration in subduction-zone magmatism. Proc Natl Acad Sci USA, 108: 8177–8182

Müller D, Groves D. 2016. Postassic Igneous Rocks and Associated Gold-Copper Mineralization. 4th ed. Berlin: Spring. 1–297

Mungall J E, Brenan J M. 2014. Partitioning of platinum-group elements and Au between sulfide liquid and basalt and the origins of mantle-crust fractionation of the chalcophile elements. Geochim Cosmochim Acta, 125: 265–289

Newton R C, Manning C E. 2008. Thermodynamics of SiO_2-H_2O fluid near the upper critical end point from quartz solubility measurements at 10 kbar. Earth Planet Sci Lett, 274: 241–249

Ni H, Zhang L, Xiong X, Mao Z, Wang J. 2017. Supercritical fluids at subduction zones: Evidence, formation condition, and physico-chemical properties. Earth-Sci Rev, 167: 62–71

Ohtani E. 2015. Hydrous minerals and the storage of water in the deep mantle. Chem Geol, 418: 6–15

Parkinson I J, Arculus R J. 1999. The redox state of subduction zones: Insights from arc-peridotites. Chem Geol, 160: 409–423

Pearson D G, Brenker F E, Nestola F, McNeill J, Nasdala L, Hutchison M T, Matveev S, Mather K, Silversmit G, Schmitz S, Vekemans B, Vincze L. 2014. Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond. Nature, 507: 221–224

Plank T, Kelley K A, Zimmer M M, Hauri E H, Wallace P J. 2013. Why do mafic arc magmas contain ~4 wt% water on average? Earth Planet Sci Lett, 364: 168–179

Poli S, Schmidt M W. 2002. Petrology of subducted slabs. Annu Rev Earth Planet Sci, 30: 207–235

Pommier A. 2014. Geophysical assessment of migration and storage conditions of fluids in subduction zones. Earth Planet Sp, 66: 38

Rajamani V, Naldrett A J. 1978. Partitioning of Fe, Co, Ni, and Cu between sulfide liquid and basaltic melts and the composition of Ni-Cu sulfide deposits. Econ Geol, 73: 82–93

Rapp J F, Klemme S, Butler I B, Harley S L. 2010. Extremely high solubility of rutile in chloride and fluoride-bearing metamorphic fluids: An experimental investigation. Geology, 38: 323–326

Richards J P, Cawood P A, Wyman D, Cassidy K, Hollings P. 2015. The oxidation state, and sulfur and Cu contents of arc magmas: Implications for metallogeny. Lithos, 233: 27–45

Ripley E M, Brophy J G, Li C. 2002. Copper solubility in a basaltic melt and sulfide liquid/silicate melt partition coefficients of Cu and Fe. Geochim Cosmochim Acta, 66: 2791–2800

Rudnick R L, Fountain D M. 1995. Nature and composition of the continental crust: A lower crustal perspective. Rev Geophys, 33: 267–309

Schmidt M W. 2015. Melting of pelitic sediments at subarc depths: 2. Melt chemistry, viscosities and a parameterization of melt composition. Chem Geol, 404: 168–182

Shen A H, Keppler H. 1997. Direct observation of complete miscibility in the albite-H_2O system. Nature, 385: 710–712

Shimizu K, Liang Y, Sun C, Jackson C, Saal A. 2017. Parameterized lattice strain models for REE partitioning between amphibole and silicate melt. Am Mineral, 102: 2254–2267

Simon A C, Pettke T, Candela P A, Piccoli P M, Heinrich C A. 2006. Copper partitioning in a melt-vapor-brine-magnetite-pyrrhotite assemblage. Geochim Cosmochim Acta, 70: 5583–5600

Sisson T W, Grove T L. 1993. Experimental investigations of the role of H_2O in calc-alkaline differentiation and subduction zone magmatism. Contrib Mineral Petrol, 113: 143–166

Sobolev A V, Hofmann A W, Kuzmin D V, Yaxley G M, Arndt N T, Chung S L, Danyushevsky L V, Elliott T, Frey F A, Garcia M O, Gurenko A A, Kamenetsky V S, Kerr A C, Krivolutskaya N A, Matvienkov V V, Nikogosian I K, Rocholl A, Sigurdsson I A, Sushchevskaya N M, Teklay M. 2007. The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts. Science, 316: 412–417

Sobolev A V, Hofmann A W, Sobolev S V, Nikogosian I K. 2005. An olivine-free mantle source of Hawaiian shield basalts. Nature, 434: 590–597

Spandler C, Hermann J, Arculus R, Mavrogenes J. 2004. Geochemical heterogeneity and element mobility in deeply subducted oceanic

crust; insights from high-pressure mafic rocks from New Caledonia. Chem Geol, 206: 21–42

Stolper D A, Bucholz C E. 2019. Neoproterozoic to early Phanerozoic rise in island arc redox state due to deep ocean oxygenation and increased marine sulfate levels. Proc Natl Acad Sci USA, 116: 8746–8755

Sun W, Zhang H, Ling M X, Ding X, Chung S L, Zhou J, Yang X Y, Fan W. 2011. The genetic association of adakites and Cu-Au ore deposits. Int Geol Rev, 53: 691–703

Suzuki T, Hirata T, Yokoyama T D, Imai T, Takahashi E. 2012. Pressure effect on element partitioning between minerals and silicate melt: melting experiments on basalt up to 20 GPa. Phys Earth Planet Inter, 208-209: 59–73

Syracuse E M, van Keken P E, Abers G A, Suetsugu D, Bina C, Inoue T, Wiens D, Jellinek M. 2010. The global range of subduction zone thermal models. Phys Earth Planet Inter, 183: 73–90

Tang M, Erdman M, Eldridge G, Lee C T A. 2018. The redox “filter” beneath magmatic orogens and the formation of continental crust. Sci Adv, 4: eaar4444

Tang M, Lee C T A, Chen K, Erdman M, Costin G, Jiang H. 2019. Nb/Ta systematics in arc magma differentiation and the role of arclogites in continent formation. Nat Commun, 10: 235

Wang J, Xiong X, Takahashi E, Zhang L, Li L, Liu X. 2019. Oxidation state of arc mantle revealed by partitioning of V, Sc, and Ti between mantle minerals and basaltic melts. J Geophys Res-Solid Earth, 124: 4617–4638

Wilkinson J J. 2013. Triggers for the formation of porphyry ore deposits in magmatic arcs. Nat Geosci, 6: 917–925

Wörner G, Mamani M, Blum-Oeste M. 2018. Magmatism in the central andes. Elements, 14: 237–244

Xiao Y, Niu Y, Li H, Wang H, Liu X, Davidson J. 2014. Trace element budgets and (re-)distribution during subduction-zone ultrahigh pressure metamorphism: Evidence from Western Tianshan, China. Chem Geol, 365: 54–68

Xiong X L. 2006. Trace element evidence for growth of early continental crust by melting of rutile-bearing hydrous eclogite. Geology, 34: 945–948

Xiong X L, Adam J, Green T H. 2005. Rutile stability and rutile/melt HFSE partitioning during partial melting of hydrous basalt: Implications for TTG genesis. Chem Geol, 218: 339–359

Xiong X, Keppler H, Audétat A, Ni H, Sun W, Li Y. 2011. Partitioning of Nb and Ta between rutile and felsic melt and the fractionation of Nb/Ta during partial melting of hydrous metabasalt. Geochim Cosmochim Acta, 75: 1673–1692

Zajacz Z, Candela P A, Piccoli P M, Sanchez-Valle C, Wälle M. 2013. Solubility and partitioning behavior of Au, Cu, Ag and reduced S in magmas. Geochim Cosmochim Acta, 112: 288–304

Zhang Z M, Shen K, Sun W D, Liu Y S, Liou J G, Shi C, Wang J L. 2008. Fluids in deeply subducted continental crust: Petrology, mineral chemistry and fluid inclusion of UHP metamorphic veins from the Sulu orogen, eastern China. Geochim Cosmochim Acta, 72: 3200–3228

Zheng Y F. 2019. Subduction zone geochemistry. Geosci Front, 10: 1223–1254

Zheng Y F, Hermann J. 2014. Geochemistry of continental subduction-zone fluids. Earth Planet Sp, 66: 93

Zheng Y F, Xia Q X, Chen R X, Gao X Y. 2011. Partial melting, fluid supercriticality and element mobility in ultrahigh-pressure metamorphic rocks during continental collision. Earth-Sci Rev, 107: 342–374

Zimmer M M, Plank T, Hauri E H, Yogodzinski G M, Stelling P, Larsen J, Singer B, Jicha B, Mandeville C, Nye C J. 2010. The role of water in generating the calc-alkaline trend: New volatile data for Aleutian magmas and a new tholeiitic index. J Petrol, 51: 2411–2444

Zotov N, Keppler H. 2002. Silica speciation in aqueous fluids at high pressures and high temperatures. Chem Geol, 184: 71–82

(责任编委: 郑永飞)